

Room temperature ionic liquid containing unsaturated double bond and its prepn and application

Publication number: CN1417407

Publication date: 2003-05-14

Inventor: ZHANG JUN (CN); WU JIN (CN); WU QIANG (CN)

Applicant: CHINESE ACAD INST CHEMISTRY (CN)

Classification:

- international: C07D233/56; C08B1/00; D21C3/20; C07D233/00;
C08B1/00; D21C3/00; (IPC1-7): D21C3/20;
C07D233/56; C08B1/00; C07F96/503

- european:

Application number: CN20021055945 20021212

Priority number(s): CN20021055945 20021212

Report a data error here

Abstract of CN1417407

The room temperature ionic liquid containing unsaturated double bond has the general expressino of A+B-, where A+ contains R1 being hydroxyl with 1-4 carbon atoms and R2 containing 2-20 carbon atoms and at least one double bond; and B- is one of anions, including chlorate radical, bromate radical, iodate radical, acetate radical, sulfate radical, nitrate radical, tetrafluorobromate radical, etc. Its preparation is to mixture and react olefin halide R1X and N-alkyl imidazole to obtain ionic liquid dialkyl imidazolium halide. The present invention also relates to the application of the ionic liquid in dissolving cellulose and preparing cellulose derivative.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USP)

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D21C 3/20

C08B 1/00 C07D233/56

C07F 9/6503



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02155945.7

[43] 公开日 2003 年 5 月 14 日

[11] 公开号 CN 1417407A

[22] 申请日 2002.12.12 [21] 申请号 02155945.7

[71] 申请人 中国科学院化学研究所

地址 100080 北京市海淀区中关村北一街 2 号

[72] 发明人 张 军 武 进 伍 强 何嘉松

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 周长兴

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 一种含不饱和双键的室温离子液体及制备方法和应用

[57] 摘要

一种含不饱和双键的室温离子液体，其通式为： A^+B^- ，其中， A^+ 具有如下结构通式：式中： R_1 为含有 1~4 个碳原子的饱和或不饱和的烃基，而 R_2 符合以下规则：a) 至少含有 2 个碳原子；b) 不多于 20 个碳原子；c) 至少含有一个双键。其中 B^- 选自以下阴离子：氯、溴、碘、醋酸根、硫酸根、硝酸根、四氟硼酸根、硫氰酸根、六氟磷酸根、对甲苯磺酸根、三氟甲磺酸根等。其制备方法为将一卤代烯烃 R_1X 与 N-烃基咪唑混合反应，得到离子液体二烃基卤化咪唑噻。本发明还涉及这类离子液体在纤维素溶解和纤维素衍生化等方面的应用。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

1、一种含不饱和双键的室温离子液体，其通式为： A^+B^-

5 其中， A^+ 具有如下结构通式：



10 式中： R_1 为含有1~4个碳原子的饱和或不饱和的烃基，而 R_2 符合以下规则：

- a) 至少含有2个碳原子；
- b) 不多于20个碳原子；
- c) 至少含有一个双键。

15 其中 B^- 选自以下阴离子：氯、溴、碘、醋酸根、硫酸根、硝酸根、四氟硼酸根、硫氰酸根、六氟磷酸根、对甲苯磺酸根、三氟甲磺酸根等。

2、如权利要求1所述的离子液体，其特征在于，所述 R_1 为 $C_1\sim C_4$ 烷基， R_2 为至少含一个双键的直链或支链烯烃。

3、如权利要求2所述的离子液体，其特征在于，所述烷基为甲基；所述烯烃取代基为乙烯基、丙烯基、丁烯基或2-甲基丙烯基。

20 4、一种制备权利要求1所述离子液体的方法，将一卤代烯烃 R_1X 与N-烃基咪唑按摩尔比为1.1:1~1.9:1相混合，保持10-100℃，反应数小时至几十小时，得到离子液体二烃基卤化咪唑啉。

5、如权利要求4所述的方法，其特征在于，所述离子液体经抽真空，脱去挥发性的成分。

25 6、如权利要求4所述的方法，其特征在于，所述混合方式是把反应物一次全部加入，然后加热到沸腾温度50-90℃，回流反应。

7、如权利要求4所述的方法，其特征在于，所述混合方法是将 R_1X 逐滴加入到N- R_2 咪唑中，在室温下或 R_1X 的沸点以下搅拌反应。

30 8、如权利要求4所述的方法，其特征在于，室温下将二烃基卤化咪唑啉溶于水，再加入含有与卤离子等摩尔的醋酸根、硝酸根或四氟硼酸

根的银盐水溶液，生成沉淀；陈化、过滤，蒸干滤液，得到醋酸根、硝酸根或四氟硼酸根二烷基咪唑啉。

9、如权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述银盐为铅盐。

10、如权利要求 4 所述的方法，其特征在于，室温下将二烷基卤化咪唑啉和含有与卤离子等摩尔的硫氰酸根或四氟硼酸根的钠盐，溶于丙酮，搅拌 1-10 小时，过滤物蒸干，得到硫氰酸根二烷基咪唑啉。

11、如权利要求 4 所述的方法，其特征在于，将二烷基卤化咪唑啉溶于水，0-10℃下再加入含有与卤离子等摩尔的六氟磷酸水溶液，搅拌 2-20 小时，分离出下层的油相，用水反复洗至中性，得到六氟磷酸根二烷基咪唑啉。

12、如权利要求 11 所述的方法，其特征在于，所述六氟磷酸为 HPF_6 或 NaPF_6 。

13、如前述任一权利要求所述的离子液体在纤维素溶解及衍生化反应中的应用。

一种含不饱和双键的室温离子液体及制备方法和应用

5

技术领域

本发明涉及一种咪唑型离子液体，具体地说涉及一种含不饱和双键的室温离子液体。

本发明还涉及上述离子液体的制备方法。

10 本发明还涉及上述离子液体的用途。

背景技术

离子液体主要指在室温附近或更低温度下就能融化的有机盐，也可以是它们的混合物。早期报道的离子液体多是含有卤化铝的有机噻盐，它们的缺点是对湿气敏感，遇水会分解。在二十世纪九十年代，对水和空气稳定的许多离子液体陆续被合成出来。这些离子液体的阳离子大多数是咪唑或吡啶的衍生物。由于它们当中的许多离子液体都具有出良好的低温熔融性、热稳定性、环境稳定性、较宽的电化学窗口等优良性质，所以近年来人们对这两类离子液体展开了广泛的研究。如 CN1123031 描述了一类含有二烷基取代的卤化咪唑盐离子液体，还涉及制备这种离子液体的方法及它们在烃转化反应以及在链烷烃、异链烷烃或芳烃与烯烃的烷基化中的应用。CN1326936 描述了一系列用于电化学电池和用于有机合成的离子液体的化学结构与制备方法。

Welton 在美国化学会的期刊<化学评论>(Chemical Reviews 1999, 99: 2071-2083)上撰文，描述了离子液体的制备、物化性质以及在有机合成、催化、聚合中应用的研究进展。Holbrey等在<清洁产品与加工> (Clean Products and Processes, 1999, 1:223-236)撰文，描述了离子液体的物理化学性能，特别涉及了阴阳离子结构对离子液体性能的影响。Hagiwara等在<氟化学> (Journal of Fluorine Chemistry, 2000, 105: 221-227)上撰文，总结了人们在含氟咪唑类离子液体方面取得的进展。

已有的知识告诉我们,阳离子和阴离子的变化均会使离子液体的物理性质和化学性质在很大范围内发生改变。即使是同一类阳离子,增加或减少碳原子的个数均会使离子液体的物化性能发生变化。变换具有不同化学结构的阳离子以及不同种类的阴离子,探讨其组合后离子液体的性质和应用潜力,是离子液体研究与开发的重要方向。目前已经报道的 N,N'-二烷基取代的咪唑类离子液体中只含有饱和的烷基取代基,一般改变的是烷基直链或支链的长度,至今还未发现有关在咪唑阳离子中引入不饱和键的烯烃取代基的报道。

10 发明内容

本发明的目的在于提供一种含不饱和双键的室温离子液体。

本发明的另一目的在于提供上述离子液体的制备方法。

本发明提供的上述离子液体可用在纤维素溶解及衍生化反应中。

为实现上述目的,本发明提供的含不饱和双键的室温离子液体具有以

15 下结构通式:



其中 A^+ 具有如下结构通式:



20

式中: R1 为含有 1~4 个碳原子的饱和或不饱和的烃基;

R2 符合以下规则:

- a. 至少含有 2 个碳原子;
- b. 不多于 20 个碳原子;
- 25 c. 至少含有一个双键。

25

其中 B⁻选自以下阴离子: 氯、溴、碘、醋酸根、硫酸根、硝酸根、四氟硼酸根、硫氰酸根、六氟磷酸根、对甲苯磺酸根、三氟甲磺酸根等。

由于市场上易于得到具有烷基取代的咪唑,所以 R1 优选 C1~C4 烷基,而且首选甲基。

30 同样出于原料来源的考虑, R2 优选为乙烯基、丙烯基、丁烯基或 2-

甲基丙烯基。

本发明的具体例子中包括：

N-烯丙基，N'-甲基咪唑氯盐；

N-烯丙基，N'-甲基咪唑溴盐；

5 N-烯丙基，N'-甲基咪唑醋酸盐；

N-烯丙基，N'-甲基咪唑硝酸盐；

N-烯丙基，N'-甲基咪唑四氟硼酸盐；

N-烯丙基，N'-甲基咪唑六氟磷酸盐；

N-烯丙基，N'-甲基咪唑硫氰酸盐；

10 这些离子液体具有很低的融化温度，耐 150℃ 高温，对水稳定，几乎没有蒸气压，因此有可能作为溶剂、催化剂、电介质等在有机合成、高分子加工、高能电池、等领域得到应用。而且，由于双键的引入，有可能在适当的条件下引发聚合，生成新的聚电解质。

可以肯定的是，双键的引入将使离子液体的溶解能力发生很大变化。

15 例如，在 70~100℃ 范围时，N-烯丙基，N'-甲基咪唑氯盐可以在 15 分钟内将没有经过任何处理的纤维素完全溶解。

由于化学结构的原因，明显可以预见，如果把烯丙基用乙烯基、2-甲基烯丙基或烯丁基代替，甲基用 C2~C4 烷基代替，离子液体的性质不会发生明显改变。

20 按照阴离子的不同，本发明的离子液体可分为两类：卤素类和其他类。卤素类离子液体的制备方法如下：

将过量的干燥的 R1X(X 代表卤素)，与干燥的 N-R2(N-烷基咪唑)按摩尔比为 1.1:1~1.9:1 相混合，保持 10-100℃，让其反应几小时至几十小时，然后抽真空，脱去挥发性的成分，就得到纯度能够满足一般应用要求的
25 离子液体。具体的混合方式和反应温度视反应物的活泼程度而定。例如，对于含氯的反应物，由于反应比较慢，可以把反应物一次全部加入，然后加热到沸腾温度 50-90℃，回流反应；而对于含有溴、碘的反应物，由于反应比较快，应该将 R1X 逐滴加入到 N-R2 咪唑中，在室温下或 R1X 的沸点以下搅拌反应。

30 在制出卤素类离子液体的基础上，通过第二步反应可以制得其他类

型的离子液体。例如含醋酸根、硝酸根、四氟硼酸根的离子液体的制备方法如下：

室温下，将 N-R1,N'-R2 咪唑氯盐溶于水，再加入含等摩尔醋酸银、硝酸银或四氟硼酸银的水溶液，让氯离子全部生成沉淀。经过陈化、过滤等处理后，将滤液蒸干，即得到含有所需阴离子的离子液体。在对纯度要求不高的应用中，从成本的角度考虑，可以用铅盐代替银盐。

含硫氰酸根的离子液体的制备方法如下：

称取一定量的 N-R1,N'-R2 咪唑氯盐，再称取等摩尔的 NaSCN，然后加入大量丙酮作溶剂，室温下搅拌反应 1-10 小时，氯离子转变为 NaCl 沉淀。再过滤，蒸干，即得到相应的硫氰酸根离子液体。含四氟硼酸根的离子液体也可以用这种方法制备。

制备含有六氟磷酸根的离子液体可以用 HPF₆ 为原料，也可以用 NaPF₆ 等盐为原料，在 0-10℃ 的较低温度条件下，在水介质中与含卤素的离子液体反应 2-20 小时。由于目标产物不溶于水，因此很容易进行分离和提纯。

在本发明中列举的离子液体中，有几种对纤维素有很好的溶解能力，如 N-烯丙基,N'-甲基咪唑氯盐，N-烯丙基,N'-甲基咪唑醋酸盐等。其中 N-烯丙基,N'-甲基咪唑氯盐在 70~100℃ 范围内可以溶解高达 10% 的纤维素，而且冷却以后也不析出。N-烯丙基,N'-甲基咪唑醋酸盐在 100℃ 时也有很好的溶解能力。这证明，本发明可以用于纤维素的溶解及加工中。

在本发明制备的纤维素的离子液体溶液中，即使不加任何催化剂，也可以使纤维素进行一些衍生化反应，如乙酰化反应。这些反应的特点是：它们是真正的均相反应，因此反应易于控制，反应试剂用量少，且产物具有非常高的均一性。具体的实施办法见实例部分。本发明虽然只列举了乙酰化反应的实例，但是，根据各种反应的相似性知道，丙酰化、丁酰化、苯甲酰化和混合酰化等反应同样也可以在本发明制备的溶液中进行。

30 具体实施方式

以下实例用于说明本发明提及的化合物的制备及应用方法，但是并不意味着本发明局限于这些方法。

实例一

N-烯丙基，N'-甲基咪唑氯盐的合成

- 5 将 200ml 烯丙基氯与 100ml 干燥的 N-甲基咪唑加入烧瓶中，在 60℃ 油浴中搅拌、回流。12 小时以后，将烧瓶抽真空，脱净挥发性成分，得到黄色至棕红色的有一定粘度的产物。

实例二

N-烯丙基，N'-甲基咪唑溴盐的合成

- 10 在烧瓶中加入 40ml 干燥的 N-甲基咪唑，一边搅拌，一边缓慢滴入 60ml 烯丙基溴。滴完后将烧瓶放入 60℃ 油浴中，搅拌回流 3 小时。然后将烧瓶抽真空，脱净挥发性成分，得到黄色至棕红色的有一定粘度的产物。

实例三

N-烯丙基，N'-甲基咪唑醋酸盐的合成

- 15 称取 15.477 克 N-烯丙基,N'-甲基咪唑氯盐，用 50ml 水溶解；称取 18.499 克七水合醋酸铅，加 100ml 水溶解；将二者相混合均匀，放入 0℃ 的冰箱中放置 12 小时。然后取出抽滤。将所得滤液用旋转蒸发器蒸去挥发组份，再真空干燥，得到黄色的液体产物。

实例四

- 20 N-烯丙基，N'-甲基咪唑硫氰酸盐的合成

称取 13.667 N-烯丙基,N'-甲基咪唑氯盐和 6.983 克硫氰酸钠，加入 150ml 丙酮，搅拌 24 小时，抽滤。将所得滤液用旋转蒸发器蒸去挥发组份，再真空干燥，得到黄色的液体产物。

实例五

- 25 N-烯丙基，N'-甲基咪唑四氟硼酸盐的合成

称取 6.2315 克 N-烯丙基,N'-甲基咪唑氯盐，和 4.1327 四氟硼酸钠，再加入 90ml 丙酮，搅拌 24 小时，抽滤。将所得滤液用旋转蒸发器蒸去挥发组份，再真空干燥，得到黄色的液体产物。

实例六

- 30 N-烯丙基，N'-甲基咪唑六氟磷酸盐的合成

- 在塑料烧瓶中称取 8.1710 克 60%六氟磷酸水溶液。在玻璃烧杯中称取 5.4 克 N-烯丙基,N'-甲基咪唑氯盐, 再加入 50ml 水使其溶解。将塑料烧瓶放入冰水浴中, 边搅拌边缓慢滴入 N-烯丙基,N'-甲基咪唑氯盐溶液。加完后再搅拌反应 3 小时。倾倒除去上层水溶液, 保留下层黄色油状物。
- 5 将产物用水多次洗涤, 至水溶液的 pH 值不小于 6, 再用饱和碳酸氢钠溶液洗一遍。再用水多次洗涤, 最后用硫酸镁除水, 得黄色液体产物。

实例七

- 称取 97 克按实例一制得的 N-烯丙基,N'-甲基咪唑氯盐, 称取 3 克干燥的纤维素。将纤维素加入离子液体中, 在 100℃油浴下搅拌。15-30 分钟, 纤维素即完全溶解, 制得 3%的纤维素离子液体溶液。
- 10

实例八

- 按实例六的方法制得 100 克 3%的纤维素离子液体溶液, 放入 100℃油浴。一边搅拌, 一边缓慢滴加 5.24 ml 乙酸酐。滴完后搅拌反应 3 小时。然后将离子液体溶液倒入大量水中, 强烈搅拌, 产生大量白色沉淀。抽滤, 得灰色粉末。将此粉末用水洗涤、抽滤四次, 然后 40℃真空干燥至恒重。此产物乙酰化程度为 2.0。
- 15

THIS PAGE BLANK (USPTO)